# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-029678

(43) Date of publication of application: 02.02.1999

(51)Int.CI.

C08L 27/12 C08K 3/04 C08K 9/04 CO8L 27/16 H01B 1/24 //(C08L 27/12 CO8L 71:12

(21)Application number : 09-185278

(71)Applicant: OKURA IND CO LTD

(22)Date of filing:

10.07.1997

(72)Inventor: TAKECHI SHIGETOSHI

OKUNAKA KAZUKI **AKAGI HIDEYUKI** KANEOKA KUNIO **TANGE YOSHIHIRO** 

# (54) SEMICONDUCTIVE FLUORORESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductive fluororesin composition not only capable of stably manifesting a prescribed volume specific resistance within a rage of 1 × 105-1  $\times$  1012  $\Omega$  cm in good accuracy but also having small voltage and environment dependence of the volume specific resistance, excellent in processability, and having good physical and mechanical characteristics.

SOLUTION: This resin composition is the one comprising 100 pts.wt. thermoplastic fluororesin, 1-40 pts.wt. grafted carbon black and 1-15 pts.wt. thermoplastic polyetherbased resin, or the one comprising 100 pts.wt. thermoplastic fluororesin, 1-40 pts.wt. grafted carbon black and 1-15 pts.wt. thermoplastic polyether-based resin and 0.05-2 pts.wt. ionic electrolyte.

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

### (11)特許出願公開番号

# 特開平11-29678

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51) Int.Cl.*	識別記号	FI
COSL 27/12		C 0 8 L 27/12
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04
9/04		9/04
C 0 8 L 27/16		C 0 8 L 27/16
H01B 1/24		H 0 1 B 1/24 Z
		審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁) 最終頁に続く
(21)出顧番号	<b>特顧平9~185278</b>	(71)出願人 000206473
		大倉工業株式会社
(22)出顧日	平成9年(1997)7月10日	香川県丸亀市中津町1515番地
	ì	(72)発明者 武智 重利
		香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株
		式会社内
		(72)発明者 奥中 一樹
		香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株
		式会社内
		(72)発明者 赤木 英之
		香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株
		式会社内
		最終質に続く

## (54) 【発明の名称】 半導電性フッ素系樹脂組成物

#### (57)【要約】

【課題】  $1\times10^5\sim1\times10^{12}~\Omega$ ・c mの範囲において所定の体積固有抵抗を安定して精度良く発現することができるのみならず、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少なり、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する半導電性フッ素系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】熱可塑性フシ素系樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラッタ1~40重量部、熱可塑性ポリエーデル系樹脂1~15重量部よりなる。あるいは、熱可塑性フラ素系樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラッキ1~40重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂1~15重量部、およびイオン電解質0.05~2重量部よりなる。

### 【特許請求り範囲】

【請求項1】 熱可塑性フッ素を樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラック1~40重量部、熱可塑性 ピリニーバルを樹脂1~15重量部よりなることを特徴とよる牛導電性フィ素系樹脂組成物

【請求項2】 独可創性コー系系樹脂100重量部、アラフト化カーボンプランフト~40重量部 熱可塑性ポリエー・ルチ樹脂1~15重量部、およびイナン電解質 0 05~2重量部よりたもことを特徴とよる半導電性コー素系樹脂組成物。

【請求項3】 ますい電解質が、アルカリを属の手すい アご酸塩、ハロゲン化物、ハコゲンの酸素酸塩のうちか ら選ばれるすなうとも一種であることを特徴とする請求 項でに記載の主導電性シー素子樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性アン基系樹脂が、ポリソン化ビニリデン、およびごまたは、ポリツッ化ビニリデン共進合体であることを特徴とする請求項1万至請求項3のいずれがに記載の生薬電性ツー素系樹脂組成物。

### 【轮明与詳細な説明】

#### [0001]

【 毎明の属する技術分野】 本竜明は、半導電性領域(1 の5 ~ 1 0 5 (2 ・ cm) において安定した体構固有抵抗 を立て半導電性ファ素予樹脂組成物に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂へ上導電性を付与する方法として、熱可塑性樹脂に、イナン伝導性樹脂、あるいはカーホンプラックや金属粉末等の無機子材料を添加することが一般的に行われている。これら生導電性樹脂組成物は成用加工されて、プリングで、ファクンミリーコニー機等のOA機器の各種部材として利用されている。

【0003】上記したイナン伝導性樹脂としては、ボリアルキン。オキサバト鎖を有する重合体、4級アンモニアム塩、カルナン酸塩、あるいはスルナン酸塩等を有するアイガイで、、焼か知られており、該イナン伝導性樹脂が熱可観性樹脂。新加されてなる組成物は、安定して10%~10%2・cmの範囲の体積固有抵抗を示すという特徴を有している。しかしながら、イナン伝導性樹脂は添加量が一定レール以上になると電気抵抗の低下が小さり、特に10%2・m以上になると電気抵抗の低下が小さり、特に10%2・m以上に体積固有抵抗の低下が小さり、特に10%2・m以上に体積固有抵抗の樹脂組成物を得るには大量がます。低準性樹脂を添加しなければならず、熱可塑性樹脂本来の特性が失われるとした。に、加工性の面でも支険をきたすという問題があった。よた一高温高湿下における体積固有抵抗と低温低湿下における体積固有抵抗との流、いわらる環境体存性が大きいというにありたあった。

【ロ004】一方、カーボンフラー?や金属柏末等の無機子導電性材料を用いた場合は、これらの接触による電気伝導によって導電性を出現させているため熱可塑性樹

脂中一の分散性が特に重要で、僅かの加工条件や添加量の違いで電気抵抗が大き「変化し」同一成型品中でも位置による電気抵抗のドラフキが大き。」安定して半導電性を主す成型品を得ることが困難であった。また、無機系導電性材料の添加割合を多くすると製品の機械的強度の低下や表面の相面化という問題も生じる。さらに、経時と此に一度分散していたこれら無機系導電性材料が終め、可塑性樹脂中で再軽集し経時により電気抵抗が変化するという問題もあった。なお、無機系導電性材料の添加系においては、体積固有抵抗1・10~~1・10~2・cmり範囲は至安定領域と呼ばれており、電気抵抗のコントロールが難しいということが一般的に知られている。

【0005】また、熱可配性樹脂の一つであるファ素系樹脂は、非粘着性、非汚染性、耐薬品性、耐力イン性等に優れた特性を有しており、このような特異な性質に注目して、コー素系樹脂に半導電性を付与してプリンター、ファクンミス、ロビー機器のOA機器用の部材として応用するという試みが進せられている。しかしながら、コー素系樹脂を用いた場合においても前記した問題は何ら変わるものでなり、これらい問題の解決策が望まれていた。

【0006】このような問題を解決するために特開平7 ~ 113029号公報にはポリファ化ビニリデン系樹脂、導電性フィケー、および熱可型性ボリエーデル系樹脂がらなる半導電性樹脂組成物が開示されている。この組成物は熱可塑性ボリエーデル系樹脂を併用することにより、ドラファ化ビニリデン系樹脂、および導電性フィケーの公よりなる組成物に比一十連電性領域を示す導電性フェラーの添加量領域が拡大されている。しかしながら、用途によってはさらに広い流加量領域で予算電性を示す組成物が要望されていた。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】 4発明はこのような状況に鑑みなされたもので、1・10<sup>5</sup>~1・10<sup>15</sup> 自・cm/ 範囲において所定の体積固有抵抗を安定して精度良一発現することができるのみならず、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少な「、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する主導電性フラ素系樹脂組成物を提供することを課題とする。

#### [0008]

【課題を解決するためで手段】本を明着らは鋭意研究を重ねた。その結果、熱可塑性エーデモ樹脂、プラフト化力ーはエディック、熱可塑性エーエーデル等樹脂を所定量含む組成物によって、また計組成物にさらにませる電解質が発加された組成物によって前記課題が解決できることを見出し本を明に至った。すたわち本を明によれば、熱可塑性ファ湊等樹脂100重量部、コンフト化力ーボ、フラ、フェー40重量部、および熱可塑性ポリエーデル系樹脂1~15重量部よりなることを特徴とする

半導電性ファ素樹脂組成物が提供される。また、熱可塑性フッ素子樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラッキエーの中量部、熱可塑性アーエーテル系樹脂1~15重量部、およびイナン電解費ローロ5~2重量部よりなることを特徴とする生薬電性ファ素を樹脂組成物が提供される。またより好ましては、イオ、電解質が、アルケリ金属のチナンア、酸塩、ログン化物、ハロゲンの酸素酸塩のうちから選ばれるとなっとも、種である前記半導電性ファ素系樹脂が、ポリファ化ビニリデン、および「または、ポリコッ化ビニリテ、 #電台体であることを特徴とする前記いずれかの44導電性ファ素系樹脂組成物が提供される。

#### [0009]

【発明の素範の形態】本発明者等は、前記課題を達成するために、各種材料について親意検討した。この結果、デザフト化カーボンブラック、および熱可塑性エリエーテル系樹脂を添加した熱可塑性フラ素系樹脂組成物が、1、10°~1、10°Ω・1 mの範囲において安定した体積固有抵抗をデナニとを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の半導態性ファ素系樹脂組成物は熱可塑性ファ素系樹脂に電子伝達性を有するグラフェ化カーボ、プラック、および子は、伝達性を有する熱可塑性ポリエーテム系樹脂を所定量推加したものであって、さらに詳してはカーボンブラックの表面・グラフト鎖を導入したグラツト化カーボンブラックの表面・グラフト鎖を導入したグラツト化カーボンブラックの表面・グラフト銀を導入したプラツトにカーボンブラックの存放性を著し、向上させている。これにより本発明の主導電性ファ素系樹脂組成物は広いカーボンブラックの呑加量傾域において、1・10½~1・10½~2・cmの範囲において安定した体積固有抵抗を立ていたもに、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性がよな、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する成型品を与えるのである。

【0011】本を明に用いられる熱可塑性で一支系樹脂としては、ポリツー化とニリーン、四プー化エチン。 エチモン共取合体、四ツー化エチン。一つファ化プロビン。 に、出重合体、四ツー化エチン。一つフルカロアのキルビニルエーティ共和合体、ポリココー化塩化エチン。 スプリニアー化塩化エチン。一つ一化とニリデン。スプー化プロビン。共和合体、フー化とニリデン。 化エチン。一スコー化プロビン。共和合体、フー化ビニリデンとのボラコと共通合体をが挙げられ、これらが単独であるいは複数種組み合わられて用いられるが、ポリコー化ビニリデン、および。または、その出重合体が成形加工性の観点から特に好ましい。

【0012】本発明のピラント化カーかって行ったに用

いられるカーボンブラックとしては、通常のファーネスプラック。チャンダルグラック。アセチレングラック等 を用いることができ、特に平均粒子径35mm以下のカ いずシブラックは1量の依例で半準電性で、最至樹脂組 成物が得られるので特に好ましい。

【0013】 休発明で用いられるグラフト化ガーボング かっては電子伝導性材料であるカードングラックスグラ 21上鎖を共存結合を介して結合したものである。 この製 造り法としては、カーボング・・で表面に存在するプリ いてごりゃ、カルボキンル基準を利用してグラフト鎖と なるポリッー、オリブマー、あるいはモノマーを化学的 に結合すればよい。具体的には、カーボンプラック存在 丁に重合性二重結合を有するモノマーをラごカル発生剤 を用いてラブカル重合を行いポリマーラブカルとカーボ ンプラック表面のラジカルドのカップリング反応によっ でポリマー鎖とカーボングラックとを結合させる方法。 エボキン基。ナキサブリン基。アミブ基等の活性基と重 合性に重結合とを同一分子中に有するモノマー、および プラフト鎖となる重合性(重結合を有するモノマーをカ >ーガンプラック存在下についりの重合させると共に、生 成したボリマー中のエゴキン基、オキサブリン基、アミ ノ基等とカーポンプラック表面のカルゴギンル基とを反 応させることによってカーボンブラック表面 ペポリマー 鎖をグラフトさせる方法、エポモン店、サキサブリン 基、あるいはアミノ基等の活性基を含有するポリャード カーポンプラッツとを加熱混補することによってプラブ 上化させる方法等が挙げられる。

【0014】ここで用いられるエガモノ基、オキサブリ 1 基。アミノ基等の活性基と重合性(重結合とを同一分 子中に有するモノマーとしては例えばグリッシルメタブ りょー・ド、 士をサブリン イタグコンー・ド、オキサ・ノリン マレー・とが挙げられる。 もた。 グラフト鎖となる重合性 三重結合を育するモイヤーとしては何らば、アルキルー (メタ) アクリレート、フチビン、酢酸ヒニル、エチレ 17、プロピレー等が、ポニマーとしてはこれらを重合さ せたものが選げられ、熱可塑性を定すものであればいだ れでもよい。この際、カーゴングラックと結合していな い汗反応のグラフト負用ボリベーデアファト化されてい ないお屋邸のカーボングシップが上屋残っていても、本 発明にはいては何ら差し支えるものではない。 このこと から、本発明ではカーは、プラックと結合していない法 反応のグラフト類用オリマーペプラフト化されていない 末度応のカーボンプラックが八量混大したものも含めて グラフト化ガーボングラックを総称する。また、グラブ と化カーボにプラックの製造に用いたクラフト鎖用モノ マーまたはポリマーの、プラフト化カーポンプラックに 対する重量割合をリラフト化力いポンプラック中のプラ 27下鎖の割合しする。

【100+5】このようにして得られるグラフト化カーボンプラック中のブラフト鎖の割合は特に限定されるもの

ではないが、好まし、はグラフト化カーボンブラック中の10~90重量%。さらには20~70重量%を占めるように設定するのが好ましい。90重量%よりグラフィ鎖含量が多いと、主導電性領域の樹脂組成物を得くために大量のグラフト化カーボンディックを添加しなければないボーチンとが加ま性が低下する傾向がある。

【0016】 デーフト化カーボンブラックの添加量は、 熱可型性ファ素系樹脂100重量部に対して1~40重量部が好ましい。 デラント化カーボンブラックの添加量 ジ40重量部を超えると組成物中の熱可塑性ファ素系樹脂の割合が相対的にかなっなるため。熱可塑性ファ素系樹脂の特性が失われるほかりでなっ加工性が悪しなりがましてない。 適に、1重量の表満では目的とする事業を性を発現することができないので好ましてない。

【0017】熱可塑性ファ孝等樹脂へ通常のグラフト化カーブンプラックを添加するだけでは牛煙電性をデエデッフト化カーボングラックの添加量領域は独立、シラッキカリでい牛煙電性樹脂を得るのが倒難である。本発明の特徴の一つは、これが「組成に加えて熱可塑性ポリエーデルモ樹脂を添加することにある。熱可塑性ポリエーデルモ樹脂を添加することにより土煙電性樹脂を得るためのグラフト化カードにブラックの添加量領域が著して広がり、体種固有抵抗のバンフキがかない土産電性で、幸予樹脂組成物となる。

【0018】上記した熱可塑性デリエーデル手材脂としては、ボリアルキレ、ナキサイド鎖を有する分子量3000以上の高ッ子化合物であればいずれでも良く、例えばボリエチレ、ナキサイド、エチレ、ナキサイドとでロビレンナキサイトとの世重合体、ボリエチレンナキサイド鎖を側鎖に有するボー(メタ)アクリエート、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルエフテルのエタン、ボリエーデルを対路のは、熱可塑性アーを定期胎100重量部に対し、1~15重量部が好ましい。その花加量ダー重量部が好ましい。その花加量ダー重量部が好ましい。その花加量ダー重量部を超えると加工性が悪しなるため好ましたい。15重量部を超えると加工性が悪しなるため好ましない。

【① 0 1 0】 また、本金明では土記した熱可塑性で、基 樹脂、アラント化カーナンブラック、熱可塑性ボリエー ラル子樹脂の他にすけ、電解質が添加された主導電性で 一素系樹脂組成物も提供される。面記した「組成に・す 電解質が含ったた加されることによって、誇組成物の 体積固有抵抗を含った低上させることができる。では、 電解質・してはアルカリ金属、またはアルカリ土類金属 のチナンツン酸塩、リ、酸塩、硫酸塩、ハコヤン化物、 ハロゲンの酸素酸塩等を用いることができ、これらのラ も特に、チナンアン酸カリウム、チナンで、酸ナトリウム、チオンアン酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素 酸ナトリウム、過塩素酸リチウムは土量の添加で体積固 有抵抗を低下させることができるので特に好ましい。そ して、その作加量は、熱可塑性コーセ系樹脂100重量 部に対しロー05~3重量部が好ましい。

【0020】本発明の生導電性で、赤手樹脂組成物は、 上記した組成の他に下導電性に悪影響を及ぼさない範囲 で合成樹脂の加毛の際において通常用いられる酸化防止 剤、アンチブロッキンで剤、潜剤、加工助剤、顔料等を 添加することができる。また、心要に応して、他の合成 樹脂を小量液加することもできる。

【0021】本発明の牛導電性コー素系樹脂組成物は、 止述した熱可塑性コー素子樹脂、ブラコト化カーボンブ ラック、熱可塑性ポリエーデル系樹脂、および必要に応 してイナ、電解質等を通常のユーダー、ロール、バンバ コーミキサー、「軸尾神機等で混練することによって製 造でき、用途に応して、コマルム、シート、チェーブ等 の形状に成形して使用される。

#### [0022]

【作用】本発明の主導電性ファ素を樹脂組成物は熱可塑性ニュ素を樹脂、グラフト化カーエンプラック、および熱可塑性ポリエーテルで樹脂が高なる。該主導電性ファ素を樹脂組成物は熱可塑性ファ素を樹脂中でのグラフト化カーボ。ブラックの分散性が満しく向上しているためエ・10年~1×10年以上で配列・cmが範囲の所定の体積固有抵抗を精度良く安定して発現することができるばかりでなり、環境依存性、電圧依存性が小さいという特長を有している。また。前記組成にデエン電解質がさらに番加されてなる半導電性ファ素重樹脂組成物は、上記した良好な性能に加速で体積調有抵抗をさらに低下させることができ、結果としてブラフト化カーボンブラックの使用量を低減させることができる。

#### [0023]

【実施例】次に、実施例によって、本金明を具体的に説明する。体積固有抵抗は、一菱化学(株)製ハイレスタを用い、HRSブローでで測定した。なお、体積固有抵抗の測定は、特に断りがない限り、印加電圧500V、23年、50%R日条件下で行った。

【0024】 (製造例1~4) 模打装置。および選素が と導売管を取り付けた反応容器へ、表1に示すフラフト 幼用リイツーきエカス、基を含布するモインへであるデ リン、ルメタクラレットとを合計で100軍量部、連鎖 移動剤として四臭化用率の、多重量部、ラデカル発生剤 であるアイビフィングチロステラル1重量部、およびモ ファーの散助剤として1%よりシニルアルコール水溶液 100重量部を住込み、窒素気流下に80℃で激して撹 丼しなから10時間重合を行った。生成物は、ろ過、洗 を競集してデラフト類用よりマーを得た。

#### [0025]

## [4:1]

	グラフト鎖用モノ	/マー	グリシジルメタクリレート	収率 (%)
製造例1	エチルメタクリレート:	75重量部	25重量部	96
製造例2	スチレン・	75重量部	2 5 重量部	9 4
製造例3	スチレン・	70重量部	5重量部	9 8
	ブチルメタクリレート.	25重量部		
製造例 4	メチルメタクリレート・	60重量部	8重量部	97
	スチレン	32重量部		

【0026】 [製造例5] フッ泰系エラストマー(フッ化ビニリデンーパフッ化プロピレー共重合体にコッ化ビニリデンをブラフト共重合したブロコト共重合体、セントラル硝子(株)製、商品名。セフラルフフトGー180) 95重量部とカーボングラック(ケッチョンプラックインターナンコナル社製、ケッチェンプラックLCー600] D に多重量部をと軸提神機を用いて混練造物し、カーボンプラックコンペロンドを調製した。

【ロロコ7】 [実施例1~4] 得られるグラフト化カーボンブラッツ中のプラフト鎖の割合が表とに分けてといなるように、カーボンブラッツコンパウンド (製造例5で得られたもの)、および、グラフト鎖用ポリナー (製造例1~4で得られたもの)をミキサー試験機 (株式会社東洋精機製作所製 ラボブラストミル)へ仕込み、175でで3の分間混練し、グラフト化カーボンブラック

のマスターコッチを製造した。次にボリフッ化ビニリデン(KYNAR710 アナケム社製)100重量部、ポリエーテルエステルアミド(東レ(株)製、PAS40T)5、3重量部、アラフト化カーボングラックのマスターバッチ所に重量部を日本ロールに供給し混構することによりプラット化カーボングラックの添加量が表2の領域の半導電性ファ素系樹脂組成物を得た。これらを190℃で10分間熱圧プレスして厚き180μmのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗のパラフキは0、5桁以内であった。またこのフィルムのグラフト化カードングラックの添加量(カーボンブラック換算)と体積固有抵抗との関係を図1に示す。

【0028】 【表2】

	グラフト鎖の種類	グラフト化カーボンブラッ ク中のグラフト鎖の割合	グラフト化カーボンブ ラックの添加量領域	
		(董量%)	(重量部)	
実施例:	ポリエチルメタクリレート	50	3. 1~5. 1	
実施例2	ポリスチレン	3 3	2. 2~4. 3	
実施例3	スチレンーブチルメタクリ レート共重合体	3 3	1. 9~3. 2	
実施例4	メチルメタクリレートース テレン共 <b>重</b> 合体	3 3	2.6~3.6	
比較例2	_	0	1, 1~1, 5	

【00と9】 [比較例1] 製造例5 で得られたカーボンプシックコーパウント4、4 重量部とボリアッ化ヒニリデンフEYNAF710、アトゲム社製)5、6 重量部とをチ本ロールに供給し混練することにより半導電性エッギ系樹脂組成物を得た。これを190年、10分間熱圧プレスして厚さ180μmのニュルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗は1枚のニュルム中で8×1

 $0^5\sim 2\times 10^9~\Omega$ ・ $\epsilon$  mで約4桁のパラヤキがあり、 実用に適さないものであった。

【0030】 [比較例2] ポリフッ化ピニリデン (KY FAR 710、アトケム社製) 100 重量部、カーボンプラックコンパウンド (製造例5で得られたもの) を所定重量部、ポリエーテルエステルアスト (東レ (株)製、PAS 40T) 5.3 重量部を二本ロールに供給し

混練することにより半導電性フッ素系樹脂組成物を得た。これらを190℃で10分間熱圧プレスして厚さ180μmのフィルムを得た。得られたフィルムのカーボンプラックの差加量と体積固有抵抗との関係を同1に併せてデナ

【0031】熱可塑性で一案系樹脂、カーナングラックを添加した比較例1の組成物は、測定位置による体積関有抵抗のパランキが大き、実用に適きないものであった。また、比較例2の組成物はカーボングラックと熱可塑性ボリエーテル系樹脂とを併用することにより主導電性をデェカーボングラックが加量領域はある程度大き、こなっているものの形だを分とは言えない。これに対し熱可塑性で、支系樹脂、ブラフト化カーボ、ブラック、熱可塑性ボリエーテル系樹脂の三組成からなる本発圏の生産電性で、表系樹脂組成物は、体積固有抵抗のニラックが多りなが、また生産電性をデェカーボンでデックの添加量領域が比較例2よりも大き「拡大しており、安定して手機電性をデェブ、表系樹脂組成物が容易に得られることかわかる。

【0032】〔其施例5〕ポリフッ化ピャリテン(KY NAR710、アトウム社製)63重量部、カーオンプ ニュア(東海ガーボン(件)製、トーケブラーフ#75 5-0) ア重量部、および製造例1で得られたプラフト鎖 用プリマー3、5重量部をミキサー試験機(株式会社車 洋精機製作所製 うずげき ストミル) を用いてエア5°C で30分間混練し、グラフト化カーボーブラックのマス ターシン・手を製造した。往にこけべてタージー・手も、る 重量部、ポリファ化ビニリデン (KYNAR710、ア トケム社製)5、り重量部、およびポリエーテルエステ ルプミド(更に(枠)製、PAS401)の、6重量部 を正本ロールに供給し混練することによりアラフト化力 ・ボンプラップを8~9重量部(カーガンプラック換算 で5、9重量部)含有した半導電性\*\*・茅毛樹脂組成物 を得た。これを190℃、10分間プレスで熱圧して原 さ180mmがフィルムを得た。得られたフィルムの体 補固有抵抗のこうとキは小さくの。5 桁具内で非常に安 定していた。さらに、印加電圧100V、および500 Vで御宝した体積固有抵抗の比(電圧依存性)、および 3 0°Cー3 0 %R Hにおける体積固有抵抗と10℃ー3 O%RHにおけら体積固有抵抗との比(環境依存性)を 測定した。この結果を表けに示す。

【0033】 再施例6】製造例5で得られたカーボン ブラーニコン。ウンド70重量部、パラント鎖用ボリマー(製造例1で得られたもの)1.75重量部をドキサ

一試験機 (株式会社車洋精機製作所製) ラボプラストミ ル)を用いて175℃で30分間混練し、グラコト化カ ーポンプラックのマスターペッチを製造した。 れにこの マスターへっぽう。ロ重量部。ポリフッ化ビュリデン。 (KYNAR710, アトケム社製) も 5重量部。ポ リエーテルエスャルアミド (東レ (株) 製、PAS40 F) ロ、5重量部、および過塩素酸リチウムロ、03重 量部をご本ローの。に供給し混練することによりプラフト 化カーボンプラックを1、9重量部(カーボンプラック 換算で1、3 重量部)含有する半導電性ニッ素系樹脂組 成物を得た。これを190℃で10分間熱圧プレフして 厚さ180μmのフェルムを得た。得られたフェルムの 体積固有抵抗のロデンキはり、6 桁以内と小さく、安定 して半導電性を示した。さらに、印加電圧100V、お よび500Vで測定した体積固有抵抗の比(電圧依存 性)、および30℃~80%RHにおける体積固有抵抗 とよりな一30%R目における体積固有抵抗との比(環) 境依存性)を測定した。この結果を表3、併せて示す。 【0034】『実施例で』実施例1のうた、プラツト化 カーボンプラックの新加量を4、9重量部(カーボンプ ラック換算では、4重量部)とした。フィルムの印加電圧 100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比 (電圧依存性)、および30℃-80%RHにおける体 積固有抵抗と10年-30%R日における体積固有抵抗 との比(環境依在性)を測定した。この結果を表3六件

【0035】【実施例8】実施例とのうち、プラント化カーボンプラックの添加量を3、3重量部(カーボンプラック換算で2、2重量部)としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比(電圧依存性)、および30℃-80%RHにおける体積固有抵抗と10℃~30%RHにおける体積固有抵抗と00比(環境依存性)を測定した。この結果を表3一併せて示す。

【0036】 [比較例3] 比較例2のうち、カーホンプラーでの約加量を1.6重量部としたフェルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比(電圧依存性)、および30℃−80%RHにおける体積固有抵抗と10℃−30%RHにおける体積固有抵抗と10℃−30%RHにおける体積固有抵抗と0比(環境依存性)を測定した。この結果を表3へ併せて示す。

[0037]

せて元す。

[4:3]

	体積固有抵抗 (Q・cm)		電圧依存性	環境依存性
	100V	500V		
実施例5	2. 5×10°	4. 2×10°	ð. O	5. 8
実施例6	1. 5×10 <sup>10</sup>	2. 8×10°	5. 4	5. 9
実施例7	8. 3×10*	1. אוס •	7. 5	5. 5
実施例8	7. 1×10°	1. 0×10*	7. 1	3.4
比較例3	3. 6×10°	2. 6×10*	13.8	5. 5

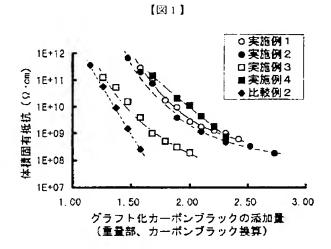
【0038】表3から明らかなように、実施例5の半導 電性マー素系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラツキが 0. 5桁以内と非常に安定しているだけでなり、印加電 圧100Vと500Vにおける体積固有抵抗の比が6. 0倍と小さく、さらに環境依存性も1桁以内と小さく良 好である。実施例もの半導電性ファ素系樹脂組成物は、 体積固有抵抗のパラフキが 0. ら村以内と小さいばいり でなってオン電解質を併用しているため同じプラフト化 カーボ、ブラックを用いている実施例で、および8に比 べてかっぱいブラック換算で1、3重量部と極めて少な い添加量で半導電性領域のファ素系樹脂組成物を得るこ とがでる。このことは、本発明のファ素系樹脂組成物の 加工性の低下が少なくなるというばかりでなる。アン素 樹脂本楽の特性を失わないという特長をも有している。 【0039】さらに、実施例7、および8は実施例1、 およびこで注した諸例のうちの一部につきその電圧依存 性、環境依存性を評価したものであり、いずれも小さら 良好であった。これに対し、比較例3の組成物は、パラ フト化していないカーボンブラックを用いているため電 圧依存性が大きかった。

[0040]

【発明の効果】以上説明したように本発明の半導電性で ⇒素系樹脂組成物は、熱可塑性 ?ッ素系樹脂、プラフト 化カーゴンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹 脂からなるものであり、さらに必要に応じてイオン電解 質を添加してなる。該樹脂組成物は、プラフト化カーボ 1.77ラッツ、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂との相 五作用により広いプラフト化カーボンブラックの添加量 領域で中導電性を精度良く発現でき、また電圧依存性、 および環境依存性が小さいという特徴を有している。さ ちに、誘樹脂組成物は、熱可塑性樹脂として熱可塑性で シ港系樹脂を用いているためフィ素系樹脂の特徴である 非粘着性、防汚性、耐熱性、耐力プン性、難燃性等をも 有している。従って、本発明の主導電性ファ素系樹脂組 成物は、特に正確な半導電性が要求される電子写真材料 等の分野で好適に使用されるものであり産業に利すると ころ大であるといえる。

#### 【回面の簡単な説明】

【図1】 実施例1~4、および比較例ごで得られたフィルムの半導能性フー素系樹脂組成物中に占めるブラフト化カーホンブランクの添加量(カーホンブラック模算)と体積固有抵抗との関係を示すブラフ。



フロントページの続き

(51) Int.C1.6

識別記号

FI

//(C 0 8 L 27/12

71:12)

(72)発明者 金岡 邦夫

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株

式会社内

(72)発明者 丹下 善弘

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株

式会社内